

FUEL CONTAINER

Publication number: JP9029904

Publication date: 1997-02-04

Inventor: HATA NOBUHIRO; NEGI TAICHI

Applicant: KURARAY CO

Classification:

- international: B60K15/03; B32B1/02; B32B7/12; B32B27/08;
B32B27/28; B32B27/32; B65D1/02; B60K15/03;
B32B1/00; B32B7/12; B32B27/08; B32B27/28;
B32B27/32; B65D1/02; (IPC1-7): B32B27/28; B32B1/02;
B32B7/12; B32B27/08; B32B27/32; B60K15/03;
B65D1/02

- European:

Application number: JP19960116048 19960510

Priority number(s): JP19960116048 19960510; JP19950114459 19950512

Report a data error here

Abstract of JP9029904

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the permeation preventing capacity and impact resistance of gasoline, especially, oxygen-containing gasoline by making the ratio I/O of the sum total thickness I, O of the respective inner and outer layers of an ethylene/vinyl alcohol copolymer less than a specific value. SOLUTION: A fuel container has fundamental constitution wherein high density polyethylene (HDPE) (a) layers are provided on both surfaces of an ethylene/vinyl alcohol copolymer(EVOH) (c) layer being an intermediate layer through adhesive resin (b) layers. When the sum total of the thicknesses of the respective inner and outer layers on the (c) layer is set to I, O, the thickness ratio I/O is made less than 50/50. That is, the EVOH (a) layers are arranged at an inside position with respect to the whole thickness. The more flexible outside HDPE (a) layers are thickly arranged to differentiate the swelling degrees of the HDPE (a) layers or EVOH (c) layer by respective components of gasoline corresponding to the position of the EVOH (c) layer to largely improve the gasoline barrier properties to gasoline, especially, oxygen-containing gasoline.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-29904

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/28	1 0 2		B 3 2 B 27/28	1 0 2
1/02			1/02	
7/12			7/12	
27/08			27/08	
27/32			27/32	C
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願平8-116048	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成8年(1996)5月10日		岡山県倉敷市酒津1621番地
(31) 優先権主張番号	特願平7-114459	(72) 発明者	秦 暢宏
(32) 優先日	平7(1995)5月12日		岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	柁宜 太一
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 燃料容器

(57) 【要約】

【課題】 ガソリンとくにメタノール含有ガソリンやMTBE含有ガソリン等の含酸素ガソリンに対する透過防止性能及び耐衝撃性に優れた燃料容器を得ること。

【解決手段】 エチレン-ビニルアルコール共重合体 (c) 層の内外層に接着性樹脂 (b) 層を介して、高密度ポリエチレン (a) 層を有し、かつ (c) 層の内側にある各層の厚みの合計を I とし、(c) 層の外側にある各層の厚みの合計を O としたときの厚み比 (I/O) が 50/50 より小さい燃料容器を提供することによって達成される。特に厚み比 (I/O) が 1/99~45/55 であること、(c) 層の厚みを A とし、全体厚みを B としたときの厚み比 (A/B) が下記 (1) 式を満足し、より好ましくは 0.10 以下であること、

$$0.005 \leq (A/B) \leq 0.13 \quad \dots (1)$$
エチレン-ビニルアルコール共重合体のエチレン含量が 20~60 モル% であること、全体厚みが 310~10000 μ m であること、含酸素ガソリン用であることによって、それぞれより効果的に達成される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンービニルアルコール共重合体(c)層の内外層に接着性樹脂(b)層を介して、高密度ポリエチレン(a)層を有し、かつ(c)層の内側にある各層の厚みの合計をIとし、(c)層の外側にある各層の厚みの合計をOとしたときの厚み比(I/O)が50/50より小さい燃料容器。

【請求項2】 厚み比(I/O)が1/99~45/55である請求項1に記載の燃料容器。

【請求項3】 (c)層の厚みをAとし、全体厚みをBとしたときの厚み比(A/B)が下記(1)式を満足する請求項1または2に記載の燃料容器。

$$0.005 \leq (A/B) \leq 0.13 \quad \cdots (1)$$

【請求項4】 厚み比(A/B)が0.10以下である請求項3に記載の燃料容器。

【請求項5】 エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含量が20~60モル%である請求項1ないし4に記載の燃料容器。

【請求項6】 全体厚みが310~10000 μ mである請求項1ないし5に記載の燃料容器。

【請求項7】 含酸素ガソリン用である請求項1ないし6に記載の燃料容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車燃料とくにメタノール含有ガソリンやメチルターシャリーブチルエーテル(以下MTBEと略す)含有ガソリン等の含酸素ガソリンに対する透過防止性能(ガソリンバリア性)及び耐衝撃性に優れた燃料容器に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック製燃料タンクとしては、ポリエチレン製単層型のものが普及しているが、比較的高いガソリン透過性を有するという欠点がある。これに対し、従来よりポリエチレン製タンクにスルホン処理(特公昭46-23914号公報)や、フロン処理(特公昭47-21877号公報、特公昭53-15862号公報)を施すことによりガソリンバリア性を向上させる方法や、ポリエチレンにナイロン等のバリア性を有する物質を混入させる方法(特開平4-296331号公報)がとられている。またタンクを多層構造にし、バリア層にナイロンを用いその両側に接着性樹脂層を介して高密度ポリエチレン層を設けた3層5層構造のものも提案されている。

【0003】一方、近年の環境汚染に対する規制強化の実施や、大気汚染防止およびガソリンの消費節約の観点から、ガソリンのオクタン価改良や排気ガス中の未燃炭化水素量の削減のために、メタノール、エタノール、MTBE等の酸素元素含有化合物をブレンドしたガソリン(以下含酸素ガソリンと略記する)が米国中心に使用されている。

【0004】しかしながら、上記のようなポリエチレンとナイロンの多層構造にする方法や、ポリエチレンにナイロンを混合して同時に熔融押し出し、ポリエチレン層中にナイロンを不連続の薄層状に分散する方法等においては、含酸素ガソリンに対するバリア性に問題がある。また、ポリエチレン単層にスルホン処理や、フッ素処理する方法では、含酸素ガソリンに対するバリア性の不足の問題がある。

【0005】かかる状況において、ガソリンバリア性に優れた容器としてポリエチレンとエチレンービニルアルコール共重合体(以下EVOHと略記する)の多層タンクが提案され、上述の各種燃料容器と比較してより良好なガソリンバリア性を得ることができるようになった。しかしながら、そのガソリンバリア性も今後の環境規制の更なる強化に対しては必ずしも充分とは言えないものであるし、耐衝撃性に問題も有している。

【0006】EVOH樹脂を中間層とする燃料容器の各種の問題点を改善するために、EVOH樹脂にポリオレフィンやポリアミドをブレンドすること(特開平6-218891号公報、特開平7-52333号公報)も提案されているが、ガソリンバリア性が大きく低下する上に、熔融安定性に問題を有するので、必ずしも問題の本質的解決に至っていないのが実状である。

【0007】

【本発明が解決しようとする課題】かかる状況に鑑み、ガソリンバリア性が良好で、しかも耐衝撃性に優れた燃料容器を提供することは大きな意義を有するものである。しかし、本発明は、高密度ポリエチレン層、EVOH層を用い、これらの層構成を鋭意検討することで、ガソリンバリア性、特に含酸素ガソリンバリア性に優れ、しかも耐衝撃性にも優れた燃料容器を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、エチレンービニルアルコール共重合体(c)層の内外層に接着性樹脂(b)層を介して高密度ポリエチレン(a)層を有し、かつ(c)層の内側にある各層の厚みの合計をIとし、(c)層の外側にある各層の厚みの合計をOとしたときの厚み比(I/O)が50/50より小さい燃料容器を提供することによって達成される。特に厚み比(I/O)が1/99~45/55であること、(c)層の厚みをAとし、全体厚みをBとしたときの厚み比(A/B)が下記(1)式を満足し、より好ましくは0.10以下であること、

$$0.005 \leq (A/B) \leq 0.13 \quad \cdots (1)$$

エチレンービニルアルコール共重合体のエチレン含量が20~60モル%であること、全体厚みが310~10000 μ mであること、含酸素ガソリン用であることによって、それぞれより効果的に達成される。

【0009】(c)層の内側にある各層の厚みの合計を

Iとし、(c)層の外側にある各層の厚みの合計をOとしたときの厚み比(I/O)が $50/50$ より小さいことで、ガソリン、特に含酸素ガソリンに対するバリア性に優れ、なおかつ耐衝撃性に優れた特性を付与することができる。これにより、環境問題に適合するばかりか、実際の使用時における安全性をも大きく高めるものである。さらに、ガソリンバリア性が改善されるために、従来よりも薄いEVOH層を用いても従来と同程度のガソリンバリア性が得られることになり、耐衝撃性の改善、コスト低減の効果も得られる。また耐衝撃性が改善されるので、燃料容器の全体厚みを薄くしても従来と同程度の耐衝撃性が得られることになり、容器の重量の軽量化、コストの削減を図ることも可能となる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の燃料容器は中間層のEVOH(c)層の両側に接着性樹脂(b)層を介して高密度ポリエチレン(a)層を有する基本構成となっているが、本発明においては、(c)層の内側にある各層の厚みの合計をIとし、(c)層の外側にある各層の厚みの合計をOとしたときの厚み比(I/O)が $50/50$ より小さいことが極めて重要である。言い換えれば、EVOH(c)層を、全体厚みに対し内側寄りの位置に配置するということである。ここで、内側あるいは外側の一部に(a)層、(b)層以外の層を有する場合には、その厚みをI、Oに加えるものである。なお、本発明における各層の厚みは、容器の胴部の平均厚みのことをいう。

【0011】かかる位置にEVOH(c)層を配置することで、全体層厚みに対して中心に配置する場合に比較してガソリンバリア性および耐衝撃性が改善される。かかるガソリンバリア性改善の効果は、本願実施例1、本願比較例3、4、5に示されているとおりであり、EVOH(c)層の位置が最外層から最内層へと移動することにしたがってガソリンバリア性が良好になるものである。EVOH(c)層の位置が最外層に配置された場合(比較例5)と最内層に配置された場合(比較例3)とでは、同じ厚さの(a)、(b)、(c)層を用いたにもかかわらず、驚くべきことに、実に4倍以上ものガソリンバリア性の改善が達成されるのである。従来使用されていた構成であるEVOH(c)層が全体厚みの中心に配置された場合(比較例4)と($I/O = (2/8)$)の位置に配置された場合(実施例1)とでもガソリンバリア性の改善は約1.5倍である。実質的に同じ材料を同じ量だけ用いて成形した積層構造体においてかかる大きな効果を得られることの意義は極めて大きい。

【0012】EVOH(c)層を全体厚みに対し内側寄りの位置に配置することで上記のようにガソリンバリア性、特に含酸素ガソリンのバリア性が大きく改善される理由については必ずしも明らかでないが、ガソリン、メタノール、MTBE等の各成分によって、高密度ポリオ

レフィン(a)層あるいはEVOH(c)層が膨潤する程度が、EVOH(c)層の位置によってそれぞれ異なることなどが影響しているのではないかと考えられる。

【0013】また、EVOH(c)層を全体厚みに対して内側寄りに配置することで燃料容器の耐衝撃性をも改善することができる。すなわち、EVOH(c)層が全体厚みの中心に配置された場合(比較例4)の落下試験における破壊高さが5.7mであるのに対し、($I/O = (2/8)$)の位置に配置された場合(実施例1)では7.6mに改善されるのである。外側により柔軟なHDPE層が厚く配置されることで耐衝撃性が改善されたものと考えられる。なお、後述するように耐衝撃性に関しては中心から内側に設置位置が移動するにしたがって向上するものの、内側に寄り過ぎると悪化する場合がある。

【0014】上記のごとく、EVOH(c)層を全体厚みに対し内側寄りの位置に配置することでガソリンバリア性および耐衝撃性が改善するのであるが、その効果は中心から離れるほど大きく、($I/O \leq 45/55$)であることが好ましく、($I/O \leq 40/60$)であることがさらに好ましい。さらに加えて($I/O \leq 35/65$)であることが特に好ましく、($I/O \leq 30/70$)であることが最適である。

【0015】一方、本発明の多層容器は、EVOH(c)層の内外層に接着性樹脂(b)層を介して、高密度ポリエチレン(a)層を有するのであり、EVOH(c)層を全体厚みに対し内側寄りの位置に配置することが必要であるが、最内層の位置に配置してはならない。燃料容器を成形する方法で最も一般的な方法は、押出ブロー成形であるが、このとき円筒状溶解バリソンを金型で切断、接着しなければならず、その際最内層同士が互いに接する形で接着することで円筒状開口部を閉じることになる。この閉じた部分(ピンチオフ部分という)の接着強度が低下すると燃料容器全体としての耐衝撃性が低下することになる。したがって、最内層に高密度ポリエチレン(a)層および接着性樹脂層(b)が配置されることが必要なのである。

【0016】すなわち、($I/O \geq 1/99$)が好ましく、($I/O \geq 2/98$)がより好ましく、($I/O \geq 5/95$)が特に好ましく、($I/O \geq 10/90$)が最適である。

【0017】また、EVOH(c)層の厚みをAとし、全体厚みをBとしたときの厚み比(A/B)が下記(1)式を満足することでより大きな効果を得ることができる。

$$0.005 \leq (A/B) \leq 0.13 \quad \dots\dots (1)$$

(A/B)が0.005未満である場合、バリア層であるEVOH(c)層の層厚みが小さいのみならず、(c)層の膜厚むらによりEVOH層が極めて薄くなる部分も発生するのでガソリンバリア性が充分でない。

(A/B)の値は好ましくは0.01以上であり、より好ましくは0.02以上である。一方(A/B)が0.13以上である場合、EVOH層の増加にともない耐衝撃性が悪化する。さらに、高価なEVOH樹脂を大量に用いることになりコストも上昇することになる。(A/B)の値は好ましくは0.10以下であり、より好ましくは0.07以下である。

【0018】本発明において、EVOHはエチレンービニルエステル共重合体をケン化して得られるものであり、エチレン含量は20～60モル%が好ましい。エチレン含量が20モル%未満では熔融成形性が悪く、高温下でのガソリンバリア性が悪化することがある。より好適には25モル%以上であり最適には30モル%以上である。一方、エチレン含量が60モル%を越えるとガソリンバリア性が悪化する。より好適には50モル%以下、さらに好適には40モル%以下である。

【0019】ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど)も使用できる。

【0020】また、本発明の趣旨を阻害しない範囲でEVOHに共重合成分を含んでもよい。共重合成分は特に限定されるものではないが、ビニルシラン化合物0.002～0.2モル%を含有する場合は共押し出しする際の基材樹脂との熔融粘性の整合性が改善され、均質な共押し出し多層フィルム(多層)の製造が可能だけでなく、EVOH同士をブレンドに使用する際の分散性が改善され成形性などの改善の面で有効である。ここで、ビニルシラン系化合物としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ(β-メトキシエトキシ)シラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレートが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。また、他の共単量体[例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル{(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル}など]、ビニルピロリドン(N-ビニルピロリドンなど)]を共重合することもできる。

【0021】本発明に用いるEVOHの好適なメルトインデックス(MI)(190℃、2160g荷重下で測定した値;融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MI(対数)を縦軸としてプロットし、190℃に外挿した値)は、0.1～50g/10分、最適には0.5～20g/10分である。

【0022】また、本発明においてEVOHは、エチレン含有量および/または鹸化度の異なる1種あるいはそれ以上のEVOHをブレンドして用いる事がより好適な場合もある。

【0023】本発明において、EVOH(c)層は、本来はEVOH樹脂単独からなる層であるが、本発明の趣旨を阻害しない範囲で他の樹脂を配合することもできる。他の樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート等)、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂等があげられ、なかでもエチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体や、ボロン酸基、ポリリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ポリリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン等の変性ポリオレフィンが好適なものとして挙げられる。ただし、配合することによって低下するガソリンバリア性、熔融安定性を考慮した上で、少量を添加することができるのみである。

【0024】本発明において高密度ポリエチレン(a)とは、たとえばチグラー触媒を用い、低圧法または中圧法により得られるもので、密度0.93g/cm³以上、好適には0.94g/cm³以上を示すものである。密度が0.93未満のポリエチレンではガソリンバリア性および剛性が不足し、燃料タンクとして使用に耐えない。また、高密度ポリエチレンの好適なMI(190℃、2160g荷重下で測定した値)は、0.001～0.6g/10分、好適には0.005～0.1g/10分である。

【0025】また、高密度ポリエチレン(a)層には本発明の趣旨を阻害しない範囲で他の樹脂等を配合してもよい。他の樹脂としては、EVOH樹脂、他のポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート等)、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂等があげられる。ただし、高密度ポリエチレンを主成分とし、本発明の趣旨を阻害しない範囲で配合することが好ましい。

【0026】また成形時のスクラップ回収物も、主成分が高密度ポリエチレンであれば高密度ポリエチレン(a)層として用いることができる。ここでスクラップ回収物としては、中空容器、管状容器、および管状体などの成形品を製造する場合に発生する成形ロス部分や、一般消費者に使用された後のスクラップ回収品の粉砕物等がある。かかるスクラップ回収物を用いることで廃棄物量が抑制されるので環境保全の観点から好ましく、コスト低減の効果も得られる。この場合、スクラップ回収物単独で高密度ポリエチレン(a)層とすることもできるし、スクラップ回収物と高密度ポリエチレンを混合したものを高密度ポリエチレン(a)層とすることもできる。また、高密度ポリエチレン単独からなる層とスクラップ回収物を含有する層の複層構造からなる高密度ポリエチレン(a)層を採用することもできる。

【0027】スクラップ回収物の成分は、高密度ポリエ

チレンを主成分とし、EVOH樹脂および接着性樹脂を含有するものが代表的であるが、熔融製膜性を改善するために、スクラップ回収物成分に相溶化剤や、安定化剤を別途添加しても良い。かかる相溶化剤、安定化剤としては、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体、もしくはボロン酸基、ポリン酸基、水の存在下でボロン酸基、ポリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリオレフィン、または高級脂肪酸の金属塩、ハイドロタルサイト等があげられる。

【0028】このような高密度ポリエチレン(a)層を接着性樹脂(b)層を介してEVOH(c)層の内外層に積層することにより、後述する実施例に示すとおり、ガソリンバリア性の優れた、しかも耐衝撃性の優れた燃料タンクおよび燃料容器を得ることができる。高密度ポリエチレン(a)層は最内層および最外層にあることが好適な態様であるが、他の樹脂層が最内層または最外層に積層されることは、本発明の目的が阻害されないかぎり自由である。なお、内外層を加えた高密度ポリエチレン(a)層の厚みとしては好ましくは300~1000 μ m、さらに好ましくは500~8000 μ m、最適には1000~6000 μ mである。

【0029】また、接着性樹脂(b)層に使用される接着性樹脂としては、特に限定されるものではなく、変性ポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系-液型あるいは二液型硬化性樹脂等を用いることができる。なかでも、EVOHおよび高密度ポリオレフィン樹脂との接着性、熔融成形性の観点から変性ポリオレフィン系樹脂が好ましく、特にカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂が好ましい。かかるカルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂は不飽和カルボン酸またはその無水物(無水マレイン酸など)をオレフィン系重合体または共重合体に共重合するか、グラフト変性することによって得ることができる。

【0030】さらに、カルボン酸変性ポリオレフィン系樹脂がカルボン酸変性ポリエチレン系樹脂であることが、高密度ポリエチレン樹脂との接着性、あるいはスクラップ回収時の相溶性の観点からより好ましい。かかるカルボン酸変性ポリエチレン系樹脂の例としては、ポリエチレン(低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(SLDPE))、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル(メチルエステル、またはエチルエステル)共重合体等をカルボン酸変性したものが挙げられる。

【0031】このような接着性樹脂(b)層を高密度ポリエチレン(a)層とEVOH(c)層の間に設置することで、層内接着性の優れた、しかも本発明の目的とするバリア性および耐衝撃性の優れた燃料タンクを得ることができる。なお、用いられる複数の層を加えた接着性

樹脂(b)層の厚みとしては好ましくは5~1000 μ m、さらに好ましくは10~500 μ m、最適には20~300 μ mである。接着性樹脂層の膜厚が小さすぎると接着性が低下し、厚すぎるとコストが上昇することになる。

【0032】本発明での高密度ポリエチレン(a)層には上述の通り高密度ポリエチレンを主成分とするスクラップ回収層(r)をも含むものであるが、かかるスクラップ回収層(r)をも考慮した高密度ポリエチレン(a)層、接着性樹脂(b)層及び、EVOH(c)層を含む本発明の多層構造体の層構成としては以下のようなものが例示される。この例示において、左が内側で右が外側である。

【0033】5層 (内) a/b/c/b/a (外)、
a/b/c/b/r、r/b/c/b/a
6層 a/b/c/b/r/a、a/r/b/c/b/a、
r/a/b/c/b/a、a/r/b/c/b/r、
r/a/b/c/b/r、a/b/c/b/a/r、
r/b/c/b/r/a、r/b/c/b/a/r
7層 a/r/b/c/b/r/a、a/r/b/c/b/a/r、
r/a/b/c/b/a/r、r/a/b/c/b/r/a、
a/r/b/c/b/r/a、r/a/b/c/b/a/r

ただし、層構造は、上記に限定されるものではない。これらのうち、好適な層構成としては、a/b/c/b/a、a/b/c/b/r/a等が示される。

【0034】また燃料容器の全体厚みは好ましくは310~10000 μ m、より好ましくは500~8500 μ m、最適には1000~7000 μ mである。なお、これらの厚みは燃料容器の胴部における平均厚みをいう。全体厚みが大きすぎると重量が大きくなりすぎ、自動車等の燃費に悪影響を及ぼし、燃料容器のコストも上昇する。一方全体厚みが小さすぎると剛性が保てず、容易に破壊されてしまう問題がある。したがって、容量や用途に対応した厚みを設定することが重要である。

【0035】本発明の多層構造を有する燃料容器を得る方法としては、特に限定されるものではないが、一般のポリオレフィンの分野において実施されている成形方法、例えば、押出成形、ブロー成形、射出成形等があげられ、特に、共押出成形、共射出成形が好適である。中でも特に共押出ブロー成形法が最適である。

【0036】本発明において燃料容器とは、自動車、オートバイ、船舶、航空機、発電機及び工業用、農業用機器に搭載された燃料容器、もしくは、これら燃料容器に燃料を補給するための携帯用容器、さらには、これら稼動のために用いる燃料を保管するための容器を意味する。

【0037】また燃料としてはガソリン、なかでもメタノール、エタノールまたはMTBE等をブレンドしたガソリンすなわち含酸素ガソリンが代表例としてあげられ

るが、その他の重油、軽油、灯油なども例示される。このうち、含酸素ガソリン用として、特に本発明の効果が得られる。

【0038】なお、本発明においては、多層構造体の構成成分である高密度ポリエチレン(a)層、接着性樹脂(b)層、EVOH(c)層には、添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー等を挙げることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。

【0039】酸化防止剤：2,5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-*tert*-ブチルビス(6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-*tert*-メチレンビス(4-*tert*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-*tert*-ブチルビス(6-*tert*-ブチルフェノール)等。

紫外線吸収剤：エチレン-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-*tert*-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキソシベンゾフェノン等。

可塑剤：フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤：ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤：エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

着色剤：カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。

充填剤：グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム、タルク、モンモリロナイト等。

【0040】また、EVOH(c)には、ゲル発生防止対策として、ヒドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪酸カルボン酸の金属塩(たとえば、ステアリン酸カルシウム、マグネシウムなど)の一種、または、二種以上を0.01~1重量%添加することは好適である。

【0041】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を説明する。ただし、本発明はこれら実施例によって限定さ

れるものではない。

【0042】実施例1

EVOH{エチレン含量32モル%、けん化度99.6%、MI=3.0g/10分(190℃、2160g荷重)}を中間層とし、高密度ポリエチレン(HDPE){MI=0.01g/10分(190℃、2160g荷重)、密度0.96g/cm³、三井石油化学製「HZ8200B」}を外層にして、さらに、接着性樹脂(AD)層に無水マレイン酸変性ポリエチレン{MI=0.2g/10分(190℃、2160g荷重)、三井石油化学製「アドマーGT4」}を用い、共押出ブロー成形にて3種5層(内層HDPE/AD/EVOH/AD/外層HDPE=435/50/75/50/1890μ)の500cc多層容器を得た。

【0043】この多層容器にモデルガソリン{トルエン(42.5重量%)：イソオクタン(42.5重量%)：メタノール(15重量%)の比の混合物}300mlを入れて、漏れないように完全に栓をして、20℃、65%RHの雰囲気下に放置して、4日後のボトル重量減少量(n=6の平均値)を求めた。重量減少量は0.33gであった。

【0044】次に、前記と同一の多層容器に、水を充填しコンクリート上に落下させ、ボトルの破壊(容器内部の水が漏れる)する落下高さを求めた。破壊高さは、n=30の試験結果を用いて、JIS試験法(K7211の「8.計算」の部分)に示される計算方法を用いて、50%破壊高さを求めた。破壊高さは7.5mであった。

【0045】実施例2~15、比較例1~12

実施例1において、多層容器の各層の厚みおよび構成を表1に示すように変えた以外は、実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。結果を表1にまとめて示す。

【0046】実施例16、比較例13

実施例1および比較例4で作成した多層容器に、実施例1で用いたモデルガソリン{トルエン(42.5重量%)：イソオクタン(42.5重量%)：メタノール(15重量%)の比の混合物}の代わりにメタノールを含まないモデルガソリン{トルエン(50重量%)：イソオクタン(50重量%)の比の混合物}を用いた以外はそれぞれ実施例1と同様にして、バリア試験を行った。実施例16、比較例13における重量減少量はそれぞれ、0.02g、0.03gであった。

【0047】実施例17~20

実施例1にて使用したEVOHを、異なるエチレン含量を有する他のEVOHに変更した以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。それぞれの実施例におけるエチレン含量、重量減少量、破壊高さは、以下のとおりである。実施例17(エチレン含量27モル%)：0.29g、

7. 2m。実施例18(エチレン含量38モル%) ; 0. 48g、7. 6m。実施例19(エチレン含量44モル%) ; 0. 62g、7. 6m。実施例20(エチレン含量51モル%) ; 0. 98g、7. 8m。

【0048】実施例21

実施例1にて使用したEVOHを、0. 01モル%のトリメトキシビニルシランで変性されたEVOH(エチレン含量47モル%、けん化度96. 0%、MI=5. 0g/10分(190℃、2160g荷重))に変更した以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。重量減少量は0. 73g、破壊高さは7. 7mであった。

【0049】比較例14

実施例1で使用したEVOHに代えて、EVOH(エチレン含量32モル%、けん化度99. 6%、MI=3. 0g/10分(190℃、2160g荷重))10重量%と線状低密度ポリエチレン(LLDPE)(MI=2. 1g/10分(210℃、2160g荷重)、三井石油化学製「ウルトゼックス2022L」)90重量%を熔融混練し、ペレット化した樹脂を用いた以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。重量減少量は2. 93g、破壊高さは8. 1mであった。

【0050】比較例15

実施例1で使用したEVOHに代えて、EVOH(エチレン含量32モル%、けん化度99. 6%、MI=3. 0g/10分(190℃、2160g荷重))80重量%とナイロン6(PA-6)(MI=7. 2g/10分(230℃、2160g荷重)、宇部興産製「UBEナイロン1022B」)20重量%を熔融混練し、ペレット化した樹脂を用いた以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。重量減少量は1. 04g、破壊高さは7. 9mであった。

【0051】比較例16

実施例1で使用したHDPE(a)層に代えて、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)(MI=2. 1g/10分(210℃、2160g荷重)、密度0. 920g/cm³、三井石油化学製「ウルトゼックス2022

L」)を使用した以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。重量減少量は1. 26g、破壊高さは7. 5mであった。また、こうして得られた多層容器は剛性が低く、荷重により容易に変形した。

【0052】実施例22

実施例1で使用した接着性樹脂(b)層をボンダインTX8030(エチレン(60重量%)—アクリル酸エステル(36重量%)—無水マレイン酸(4重量%)三元共重合体、MI=4. 0g/10分(190℃、2160g荷重);アトケム社製)に変更した以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。重量減少量は0. 38g、破壊高さは7. 3mであった。

【0053】実施例23

実施例1で使用した接着性樹脂(b)層をEV270(エチレン—酢酸ビニル共重合体、MI=4. 0g/10分(190℃、2160g荷重);三井デュボンポリケミカル社製)に変更した以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。重量減少量は0. 37g、破壊高さは6. 2mであった。

【0054】実施例24

実施例1にて使用した内側HDPE(a)層に代えて、実施例1の多層容器を粉砕し、再ペレット化した樹脂を用いた以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。重量減少量は0. 31g、破壊高さは6. 9mであった。

【0055】実施例25

実施例1にて使用した外側HDPE(a)層に代えて、実施例1の多層容器を粉砕し再ペレット化した樹脂層と実施例1で使用したHDPE層を1:3の厚み比でHDPE層が最外層にくるようにして配置して用いた以外は実施例1と同様の条件で多層容器を得て、バリア試験およびボトル落下試験を行った。重量減少量は0. 32g、破壊高さは6. 5mであった。

【0056】

【表1】

表 1

	(a)/(b)/(c)/(d)/(e) (μm)	(c)層厚 全体厚	厚み比 (I/O)	重量減少量 (g)	破壊高さ (m)
実施例 1	436/50/75/50/1890	0.03	20/80	0.33	7.6
比較例 1	2600/0/0/0/0	0	—	3.13	8.6
実施例 2	449/50/5/50/1946	0.002	20/80	2.24	7.9
実施例 3	448/50/13/50/1940	0.005	20/80	1.66	7.8
実施例 4	445/50/25/50/1930	0.01	20/80	0.92	7.3
比較例 2	1188/50/25/50/1188	0.01	50/50	1.87	6.1
比較例 3	0/0/75/50/2375	0.03	0/100	0.24	4.5
実施例 5	23/50/75/50/2302	0.03	3/97	0.26	5.8
実施例 6	47/50/75/50/2278	0.03	4/98	0.28	5.9
実施例 7	71/50/75/50/2254	0.03	5/95	0.28	6.2
実施例 8	183/50/75/50/2133	0.03	10/90	0.29	6.7
実施例 9	678/50/75/50/1648	0.03	30/70	0.39	6.6
実施例 10	969/50/75/50/1357	0.03	42/58	0.47	6.1
比較例 4	1183/50/75/50/1163	0.03	50/50	0.49	5.7
比較例 5	2375/50/75/0/0	0.03	100/0	1.06	4.7
比較例 6	485/0/75/0/1940	0.03	20/80	0.87	3.6
実施例 11	425/50/125/50/1850	0.05	20/80	0.11	6.8
実施例 12	971/50/125/50/1304	0.05	43/57	0.16	5.5
比較例 7	0/0/250/50/2200	0.10	0/100	0.03	3.6
実施例 13	400/50/250/50/1750	0.10	20/80	0.04	6.2
比較例 8	1300/50/250/50/850	0.10	60/40	0.06	4.1
比較例 9	1930/50/250/50/220	0.10	88/12	0.12	3.9
比較例 10	2200/50/250/0/0	0.10	100/0	0.22	3.8
実施例 14	720/50/300/50/1380	0.12	35/65	0.04	4.6
比較例 11	1050/50/300/50/1050	0.12	50/50	0.06	4.2
実施例 15	350/50/500/50/1550	0.20	20/80	0.05	5.7
比較例 12	950/50/500/50/950	0.20	50/50	0.08	3.6

【0057】

【発明の効果】本発明により、ガソリンとくにメタノール含有ガソリンやMTBE含有ガソリン等の含酸素ガソ

リンに対する透過防止性能及び耐衝撃性に優れた燃料容器を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B60K 15/03
B65D 1/02

識別記号

庁内整理番号

F I

B65D 1/02
B60K 15/02

技術表示箇所

D
Z